

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Plenča

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Plenča

ELEKTROKEMIJSKA DEPOZICIJA NiOOH/Nafion KOMPOZITNIH ELEKTRODA  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Zoran Mandić, izv. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva: doc.dr.sc. Marijana Kraljić Roković

dr.sc. Jozefina Katić

dr.sc. Vladimir Dananić, izv.prof.

Zagreb, rujan 2015.

## Zahvale

S radošću i zadovoljstvom zahvaljujem se:

svom mentoru dr. sc. Zoranu Mandiću, izv. prof., na razumijevanju, vodstvu i nepresušenom izvoru nadahnuća uz čiju pomoć ovaj rad ne bi bio napisan. Također, želim se zahvaliti dr. sc. Suzani Sopčić na susretljivosti, smjernicama i savjetima, te na mjerenjima u analizi cikličke voltametrije.

Moje zahvale idu i svim ostalim suradnicima i kolegama Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije naizlaženju u susretkao i ugodnoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem se svim prijateljima i obitelji na strpljenju i podršci.

## SAŽETAK RADA

U ovom radu provedena je elektrokemijska anodna depozicija Ni(III) oksida na zlatnu elektrodu s i bez prisustva Nafion membrane. Depozicija je provedena potenciostaskom metodom na dva različita potencijala,  $E^1 = 1,1$  V i  $E^2 = 1,2$  V. Dobivene elektrode testirane su metodom cikličke voltametrije u 0,1 M otopini KOH kroz vremenski interval od jednog sata. Rezultati pokazuju da prisustvo Nafiona ima značajan utjecaj na elektrokemijska svojstva dobivenih slojeva. Razlike se očituju u potencijalima registriranih strujnih vrhova te o njihovim visinama što se objašnjava različitim udjelima kristalnih oblika NiOOH u depeniranim slojevima kao i različitim kinetikama reakcije prijelaza naboja.

*Ključne riječi:* superkondenzatori, NiOOH, ciklička voltametrija

## SUMMARY

In this work anodic deposition of Ni (III) oxide on gold electrode was carried out with and without Nafion membrane. Potentiostatic method at two different potentials,  $E^1 = 1,1 \text{ V}$  i  $E^2 = 1,2 \text{ V}$ , was chosen for the deposition. Prepared electrodes were tested by cyclic voltammetry in 0,1 M KOH solution during one hour. The results showed that covering the gold electrode with Nafion has a significant influence on electrochemical properties of deposited layers. The height of registered current peaks as well as their potentials depend on the experimental conditions. This was explained with different content of various crystallographic forms of NiOOH obtained at different deposition conditions as well as different charge transfer kinetics of oxidation/reduction reaction.

*Keywords:* supercapacitors, NiOOH, cyclic voltammetry.

## Sadržaj:

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Superkondenzatori .....	2
2.2. Nikal i nikal oksihidroksid .....	4
2.3. Superkondenzatori na bazi niklovih oksida.....	6
2.4. Elektrokemijske metode.....	6
2.4.1. Kronoamperometrija .....	6
2.4.2. Ciklička voltametrij.....	9
2.5. Nafion <sup>®</sup> .....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Zadatak.....	18
3.2. Eksperimentalni postupak .....	18
3.3. Kemikalije.....	20
3.4. Aparatura.....	21
4. REZULTATI.....	22
4.1. Depozicija NiOOH na zlatnu elektrodu .....	22
4.2. Depozicija NiOOH na Nafionom prevučenu zlatnu elektrodu.....	23
5. RASPRAVA.....	25
6. ZAKLJUČAK .....	34
7. LITERATURA.....	35
8. ŽIVOTOPIS .....	36

# 1. UVOD

Upotreba obnovljivih izvora energije predstavlja vrlo važan čimbenik održivog gospodarskog razvoja kao i čovječanstva u cjelini. Nezaobilazne komponente u primjenama obnovljivih izvora energije su i sustavi za pohranu energije, a zahtjevi koji im se nameću svakim danom su sve veći posebno sa stajališta količine pohranjene energije po jedinici mase te brzine njenog skladištenja.

U svrhu skladištenja energije sve se veća pažnja posvećuje elektrokemijskim kondenzatorima ili superkondenzatorima. Superkondenzatori su uređaji kod kojih se skladištenje energije odvija razdvajanjem naboja na granici faza čvrsto/kapljevina. Po svojoj konstrukciji slični su galvanskim člancima, ali za razliku od njih kod superkondenzatora ne dolazi do pretvorbe električne u kemijsku energiju. Postoje i vrste superkondenzatora kod kojih se naboj skladišti putem elektrokemijskih reakcija pa se takvi kondenzatori nazivaju pseudokondenzatorima.

Materijali koji se primjenjuju kao aktivne elektrode u superkondenzatorima moraju imati jako veliku brzinu prijelaza naboja te prilikom njihove oksidacije i redukcije ne smije dolaziti do značajnih promjena u kristalnoj strukturi na elektrodama. Materijali koji ispunjavaju ove kriterije su najčešće neki metalni oksidi ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{PbO}_2$ ) i vodljivi polimeri.

Cilj ovog rada je priprava nanostrukturiranog Ni(III) oksida elektrokemijskom depozicijom te testiranje njegovih svojstava kao aktivnog elektrodnog materijala za elektrokemijske kondenzatore. Za pripravu je korištena Nafionska<sup>®</sup> membrana kao „template” kojom je prevučena zlatna elektroda. Bilo je potrebno utvrditi da li Nafion može osigurati dovoljan stupanj vodljivosti Ni (III) oksida što je nužan uvjet za primjenu ovog kompozita u kondenzatorima.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Superkondenzatori

Superkondenzatori su uređaji koji skladište energiju putem razdvajanja naboja na granici faza čvrsto/kapljevina. Sastoje se od dvije elektrode odvojene dobro vodljivim elektrolitom.

Svojom konstrukcijom podsjećaju na galvanske članke ali za razliku od galvanskih članaka kod njih se ne odvijaju elektrokemijske reakcije prilikom skladištenja energije. Princip rada im je sličan radu konvencionalnih kondenzatora, ali za razliku od njih sastoje se od dvije elektrode, separatora i elektrolita. Dakle, superkondenzatori su zapravo dva serijski spojena kondenzatora.

Superkondenzator se sastoji od dvije elektrode, sustava otapalo/elektrolit i separatora.

Elektroda se sastoji od kemijski stabilnog materijala velike specifične površine kao što su metalni oksid, ugljik i grafit. Otapala koja se koriste mogu biti voda ili razna organska otapala visoke dielektrične konstante kao što su acetonitril, propilen karbonat, etilen karbonat, dimetil sulfoksid itd. Elektrolit mogu biti razne soli, kiseline ili lužine. Separatori mogu biti polimerni ili papirni (kod organskog elektrolita), keramički separator ili separator sa staklenim vlaknima (kod tekućeg elektrolita)

Prema skladištenju naboja postoje dvije vrste superkondenzatora:

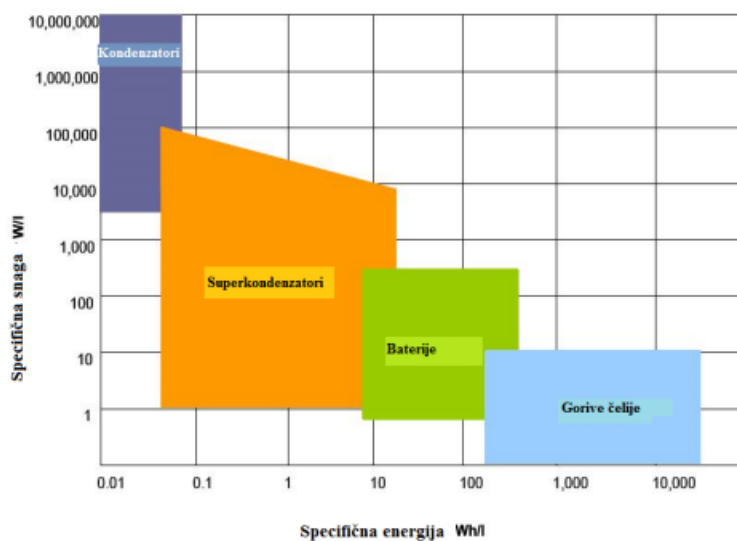
- elektrokemijski dvoslojni kondenzator – skladištenje naboja razdvajanjem električnog naboja na granici faza elektroda/elektrolit te
- pseudo-kondenzatori – skladište energiju putem elektrokemijske reakcije na elektrodama.

Superkondenzatori mogu imati ogroman kapacitet. Za razliku od baterija, superkondenzatori mogu razviti veliku gustoću snage i imati gotovo neograničen broj radnih ciklusa, kratko vrijeme punjenja i pražnjenja. Zbog toga već nalaze široku primjenu, npr. u hibridnim vozilima gdje služe za pohranu kinetičke energije automobila za vrijeme kočenja <sup>[1]</sup>.



Primjena superkondenzatora je široka. Neke od njih su:

- izvori energije za integriranje memorije ili mikroprocesore koji ne zahtjevaju održavanje;
- regulacija opterećenja električnih i hibridnih vozila, starteri konvencionalnih vozila, primjene u telekomunikacijama;
- u potrošačkoj elektronici koja zahtjeva velike impulse snage (produljenje života postojećih baterija ili korištenje jeftinih baterija u proizvodnji uređaja (električni alati, digitalni fotoaparati, kamere, igračke i mobilni uređaji);
- električna hibridna vozila;
- industrija (regulacija kvalitete snage, pohrana električne energije u solarnim i vjetroelektranama kao rezervno napajanje elektroničkih uređaja) <sup>[2]</sup>.



**Slika 1.** Odnos gustoće energije i snage uređaja za pohranu električne energije

Iz slike 1., tzv. Ragoneovog dijagrama vidljivo je da superkondenzatori zauzimaju područje između konvencionalnih kondenzatora i baterija. U usporedbi s elektrostatskim kondenzatorima, specifična energija elektrokemijskih kondenzatora znatno je veća zbog čega se u nazivu koristi prefiks "super". Iako posjeduju veći kapacitet u odnosu na konvencionalne kondenzatore, superkondenzatori još uvijek ne postižu vrijednosti gustoće energije baterija i gorivih članaka <sup>[3]</sup>.

## 2.2. Nikal i nikal oksihidroksid

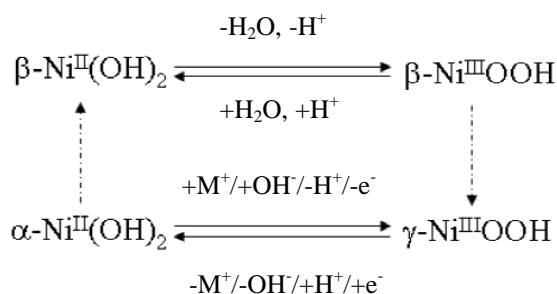
Nikal je metal srebrnastobijele boje, žilav i teško taljiv. Često se koristi kao prevlaka koja se nanosi galvanskim putem jer je pri sobnoj temperaturi feromagnetičan i otporan prema koroziji u mnogim sredinama. Otporan je na visokim temperaturama prema vodi i lužinama dok se u neoksidirajućim kiselinama sporo otapa. Katalitička aktivnost mu se temelji na lakoj apsorpciji velikih količina plinova. Lako formira legure kao što su Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-Al.

Hidratizirane soli nikla (II) i njihove vodene otopine uvijek su zelene boje, koja vrlo malo ovisi o koncentraciji i temperaturi <sup>[4]</sup>.



**Slika 2.** Kruti  $\text{Ni(OH)}_2$  <sup>[5]</sup>

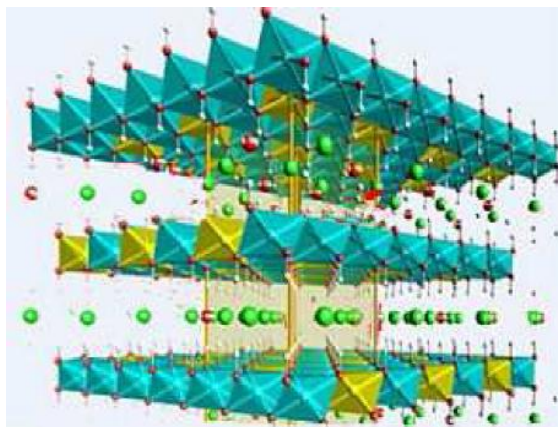
S elektrokemijskog stajališta, za primjenu kao aktivnog materijala u elektrokemijskim izvorima struje, važni su niklovi hidroksidi i oksihidroksidi. Njihova struktura omogućuje interkalaciju kationa, vode i hidroksid iona iz alkalnih otopina elektrolita. Postoje barem dvije kristalne strukture kako hidroksida tako i oksihidroksida. Redoks reakcija takvog sustava prikazana je Bodeovom shemom <sup>[6]</sup>:



**Slika 3.** Bodeova reakcijska shema redoks sustava nikal oksida

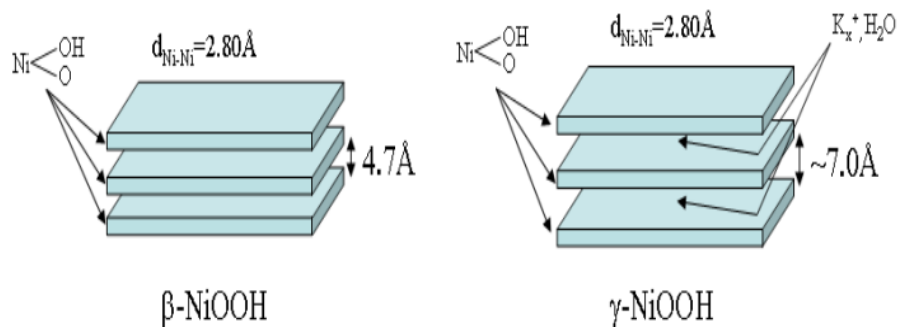
Reducirani  $\text{Ni(OH)}_2$  materijali mogu postojati kao  $\beta - \text{Ni(OH)}_2$  ili kao hidratizirani  $\alpha - \text{Ni(OH)}_2$ . Oksidacijom  $\beta - \text{Ni(II)}$  nastaje produkt  $\beta - \text{Ni(III)}$ . Redukcijom  $\alpha - \text{Ni(II)}$  prelazi u  $\gamma - \text{Ni(III)}$  ili  $\gamma - \text{NiOOH}$ . Stajanjem u alkilnim otopinama  $\alpha - \text{Ni(OH)}_2$  može dehidrirati i rekristalizirati se u obliku  $\beta - \text{Ni(OH)}_2$ . Prekomjernim punjenjem također može doći do prijelaza  $\beta - \text{NiOOH}$  u  $\gamma - \text{NiOOH}$ . Elektrokemijska redoks reakcija  $\alpha - \text{Ni(II)} / \gamma - \text{Ni(III)}$  daje više izmjenjenih elektrona dakle veći specifični naboj i kapacitet od  $\beta - \text{Ni(II)} / \beta - \text{Ni(III)}$  jer  $\gamma - \text{Ni(III)}$  u odnosu na  $\beta - \text{Ni(III)}$  ima više oksidacijsko stanje što znači veći broj dostupnih aktivnih mjesta.

Oksidacijom nikal(II) hidroksida nastaje crni hidratizirani nikal oksihidroksid  $\text{NiOOH}$ . Dvije su osnovne vrste slojevitog nikal oksihidroksida,  $\beta -$  i  $\gamma - \text{NiOOH}$ . Voda i alkalijski ioni interkalirani su između  $\text{NiO}_2$  slojeva <sup>[7]</sup>.



**Slika 4.** Shematski prikaz slojevite kristalne strukture niklovog oksida i mjesta interkalacije

Obje vrste  $\text{NiOOH}$  su smeđe boje u obliku tankog filma, a međusobno se razlikuju u međuslojevitim udaljenostima. Praktični su za primjenu u elektrokromatskim uređajima <sup>[8]</sup>.



**Slika 5.** Shematski prikaz međusobne udaljenosti slojeva  $\beta$ - NiOOH i  $\gamma$ - NiOOH strukture

## 2.3. Superkondenzatori na bazi niklovih oksida

Za pripravu elektroda u superkondenzatorima, odnosno pseudokondenzatorima kao aktivna komponenta koristi se niklov oksid.

Za primjenu elektroda kao pseudokondenzatora u alkalnoj otopini mehanizam pohrane naboja oksida nikla prikazan je reakcijom u kojoj sudjeluju  $\text{OH}^-$  ioni.

Do faznih promjena dolazi preko prijalaznog stupnja NiOOH koji uzrokuju postupno smanjenje redoks vrha i promjenu čvrsto-fazne strukture rešetke što rezultira smanjenjem kapaciteta (2.1) <sup>[9]</sup>:



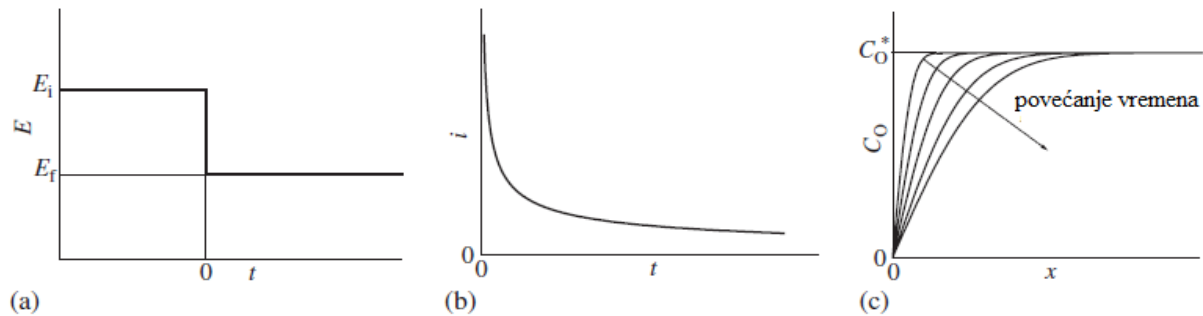
## 2.4. Elektrokemijske metode

### 2.4.1. Kronoamperometrija

Elektroda se pobuđuje skokovitom promjenom potencijala, a kao odziv se prati struja u ovisnosti o vremenu.

U sustavu oksidirana vrsta je elektroinertna pri potencijalu  $E_i$ , a do redukcije, jednostavnom reakcijom prijenosa naboja, dolazi skokom na potencijal  $E_f$ . Taj potencijal zadan je tako da je koncentracija oksidiranog oblika na površini elektrode jednaka nuli.

Detektirana struja nastaje zbog difuzije oksidirane vrste prema elektrodi, a strujni odziv u kronoamperometriji ovisit će o relativnom omjeru brzina izmjene naboja i brzine transporta mase elektroaktivne tvari do elektrode.



**Slika 6.** Kronoamperometrijsko mjerenje planarnom elektrodom: (a) pobuda potencijala, (b) odziv struje i (c) koncentracijski profil u blizini elektrode

Izraz za razvijeni koncentracijski profil dobiva se rješavanjem drugog Fickovog zakona difuzije s odgovarajućim rubnim uvjetima.

Jednadžba transporta mase (2.2):

$$\frac{\partial c_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 c_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

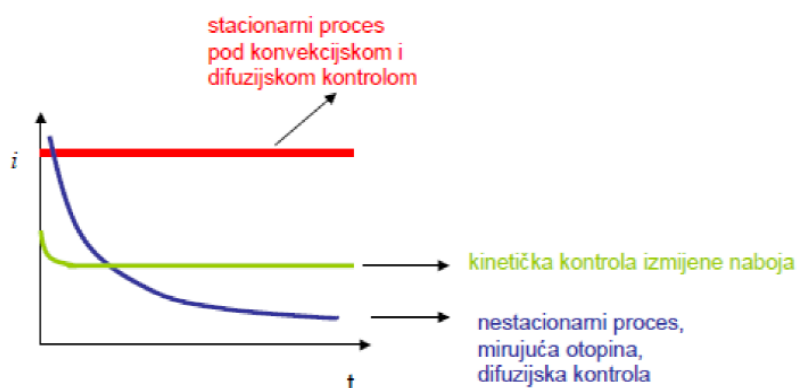
Rubni uvjeti (2.3, 2.4):

$$\begin{aligned} c_o(\infty, t > 0) &= c_0^* \\ c_o(0, t > 0) &= 0 \end{aligned} \quad (2.3, 2.4)$$

Struja koja prolazi u trenutku  $t$  iznosi (2.5):

$$i(t) = \frac{FAD_0^{1/2}C_0^*}{\sqrt{\pi}} \quad (2.5)$$

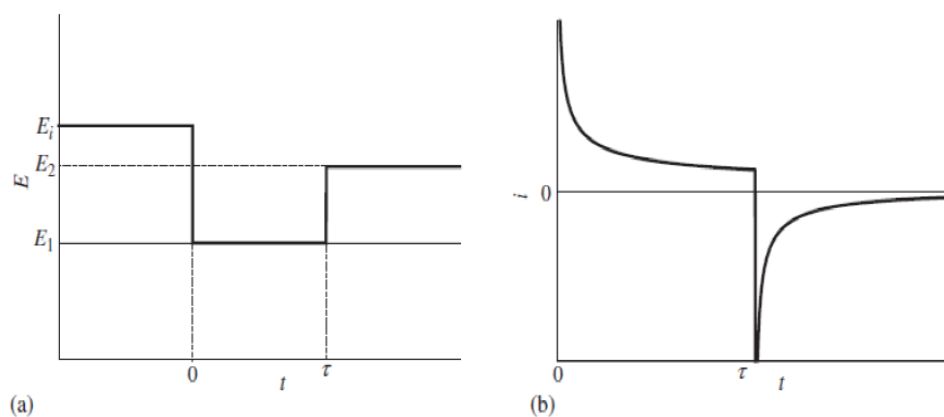
Ova jednađba poznata je kao Cottrelova jednađba, a prikazana je kao odziv struje slikom 6. b). Je li struja pod kontrolom difuzije može se saznati i iz grafa  $i$  vs  $t^{-1/2}$ . Očekuje se linearni graf koji neće imati odsječak za elektrode u ravni, dok će za sferične biti jednak stabilnom stanju struje. Stoga se, za elektrode u ravini, očekuje da će struja težiti nuli kako se vrijeme povećava. U prirodi to nije moguće zbog pojave prirodne konvekcije nakon 30 sekundi.



**Slika 7.** Izgled strujnih tranzijenata pod različitim uvjetima u otopini

Potrebno je napomenuti da će eksperimentalni odzivi odstupati od onih predviđenih za duži vremenski period zbog prirodne konvekcije (vibracijski, koncentracijski, toplinski gradijent) ili prisilne konvekcije ako se koristi rotirajuća disk elektroda. U kratkim vremenski periodima, na eksperiment će utjecati nabijanje dvostrukog sloja. Struja punjenja paralelna je s faradejskom strujom i doprinosi ukupnom strujnom odzivu. Struja eksponencijalno opada s vremenom i njezina veličina ovisi o otporu elektrolita  $R_\Omega$  i kapacitetu dvosloja  $C_{dl}$  koji je izravno proporcionalan površini elektrode.

Kronoamperometrija s dvostrukim skokom potencijala je eksperimentalna metoda koja se oslanja na mnoge druge tehnike za proučavanje stabilnosti produkta. Princip rada je jednostavan i koristi se prije ispitivanja cikličkom voltametrijom. Potencijal od neke početne vrijednosti  $E_i$  skače na potencijal  $E_1$ , pri čemu se reducirana vrsta formira u difuzijskom kontroliranom stupnju. Nakon određenog vremena vrijednost potencijala raste na više anodne vrijednosti  $E_2$  gdje se reducirani oblik oksidira.



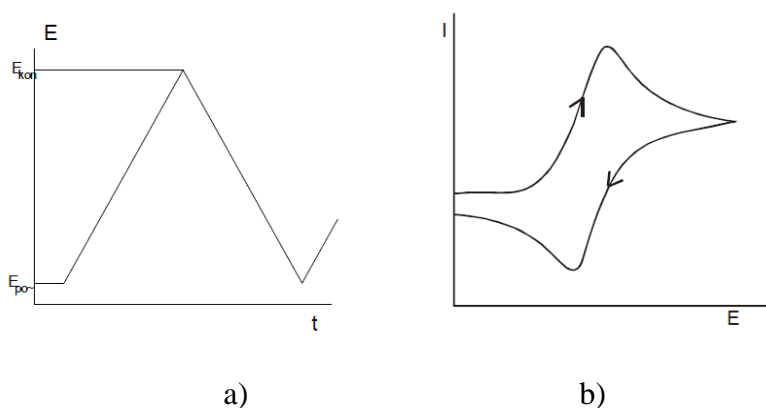
**Slika 8.** Kronoamperometrija s dvostrukim skokom potencijala: (a) odziv potencijala i (b) odziv struje

Proračun odziva je složen i često se tretira kao superpozicija dva signala <sup>[10]</sup>.

#### 2.4.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenjiv potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Potencijal radne elektrode se linearno mjenja s vremenom i to od početnog potencijala  $E_{poč}$ , do konačnog potencijala  $E_{kon}$  te natrag.

Elektrokemijska reakcija na elektrodi rezultat je linearne trokutaste pobude, a registrira se kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati spore i vrlo brze elektrodne reakcije.



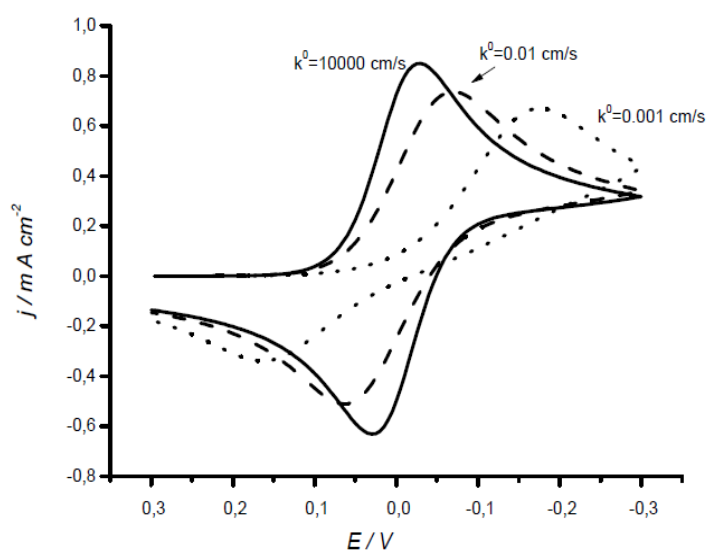
**Slika 9.** Signal (a) pobude i (b) odziva u cikličkoj voltameriji

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom prema brzini prijenosa naboja mogu se svrstati u tri skupine:

- 1) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nerstovom jednačbom za reverzibilni proces. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- 2) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku za ireverzibilne procese.
- 3) Za procese koji se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam kvazireverzibilan proces.

Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik katodnog i anodnog vrha. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram.

Slika 10. prikazuje cikličke voltamograme za razne konstante brzine prijenosa elektrona ( $k^0$ ). Ona nam govori o brzini odvijanja reakcije. Što je  $k^0$  manji izmjena naboja je sporija te će se pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći.





**Slika 10.** Ciklički voltamogram redoks para O/R za različite vrijednosti konstanti brzine reakcije prijelaza naboja ( $k^0$ ) ( $E^0 = 0$  V,  $c_o = 5 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $v = 1$  V/s,  $D_o = D_R = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s)

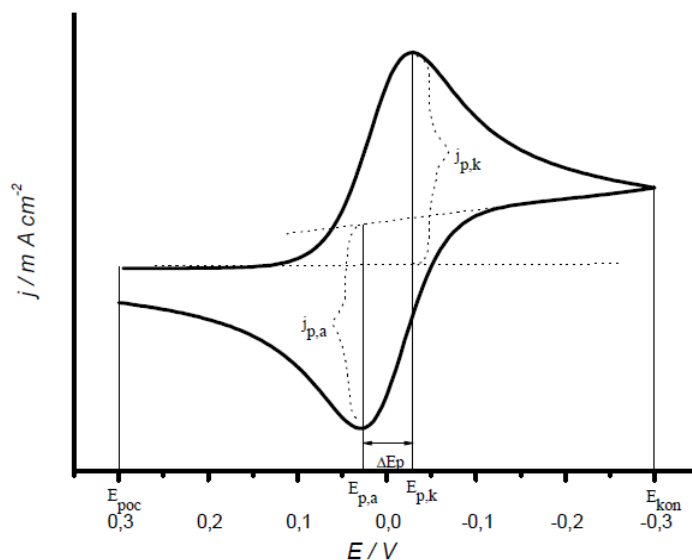
Ukoliko je konstanta para  $k^0$  jako velika onda će se koncentracije O i R na površini elektrode u svakom trenutku pokoravati Nerstovoj jednačbi, biti će u ravnoteži, a struja koja se razvija u takvom sustavu je difuzijska struja. Takvu reakciju nazivamo reverzibilnom reakcijom i reakcijom pod difuzijskom kontrolom.

U slučaju da je  $k^0$  jako mala onda će brzina difuzije biti toliko velika da će cjelokupni proces biti pod kinetičkom kontrolom tj. slijediti će Butler-Volmerovu kinetiku. U tom slučaju će izgled cikličkog voltamograma ovisiti o relativnom odnosu brzine izmjene naboja i brzine difuzije. Taj odnos definira se bezdimenzijskim parametrom (2.6):

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left( \frac{DzFv}{RT} \right)^{1/2}} \quad (2.6)$$

Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija (slika 11.) prikazan jednačbom (2.7).





**Slika 11.** Voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije O i R pokoravaju Nernstovoj jednačbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta O prema površini elektrode i brzini difuzije produkta od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram na samom početku pokazuje ravan tok krivulje, što znači da je elektroda polarizirana, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije.

Kod procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustva elektroaktivne vrste ( $E^o$ ) kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha (2.8).

$$E^o = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.8)$$

Ukoliko je brzina izmjene elektrona sporija od brzine difuzije tada koncentracija O i R ne slijedi Nernstovu jednačbu. To će imati za posljedicu pomak katodnog strujnog vrha u katodnom smjeru, a anodnom strujnog vrha u anodnom smjeru.

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što je na slici 11. Nakon što je postignut konačni potencijal,  $E_{kon}$ , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerenjem struja odziva tj. struja ćelije, razlika je katodne i anodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja opada na vrijednost osnovne struje.

Izraz za struju vrha vala dali su *Randles i Ševčik* (2.9):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 z^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad (2.9)$$

, a od tuda za isti depolarizator i elektrodu, vrijedi (2.10):

$$I_p = k c v^{1/2} \quad (2.10)$$

tj.

$$\frac{I_p}{v^{1/2}} = konst. \quad (2.11)$$

Potencijal strujnog vrha,  $E_p$  neovisan je o koncentraciji reaktanta i o brzini promjene potencijala,  $v$ . Za reverzibilne procese vrijedi relacija (2.12):

$$(E_p)_k - (E_p)_a = \Delta E = \frac{0,059}{z} \quad (2.12)$$

odnosno (2.13),

$$z = \frac{0,059}{\Delta E} \quad (2.13)$$

i predstavlja osnovni kriterij reverzibilnosti elektrodnog procesa iz kojeg se iz razlike potencijala strujnih vrhova može izračunati broj elektrona izmjenjenih u reakciji prijelaza naboja.

Za reverzibilni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim eksperimentalnim parametrima:

$E_{p,k}$  i  $E_{p,a}$  – ne ovise o brzini promjene potencijala.

$E_{p,k} - E_{p,a}$  – je 57/z mV, kod 25°C, ne ovisi o v.

$I_{p,k}/I_{p,a}$  – je 1, ne ovisi o v.

$I_p/v^{1/2}$  – konstantan, ne ovisi o v.

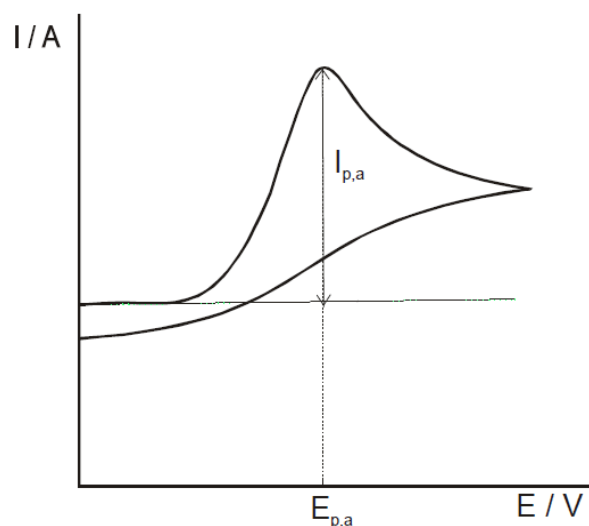
Ciklički voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije oblika (2.14):



u povratnom djelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces što prikazuje slika 12.

Konstanta brzine prijelaza elektrona ( $k^o$ ) gore navedene reakcije vrlo je mala. Stoga elektrodna reakcija oksidacije reaktanta R nastaje kod potencijala znatno pozitivnijih od standardnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste.

Kod potencijala kod kojeg započinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Dakle, u elektrodnj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava. Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (v).



**Slika 12.** Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa

Za ireverzibilni voltamogram vrijede ovi parametri:

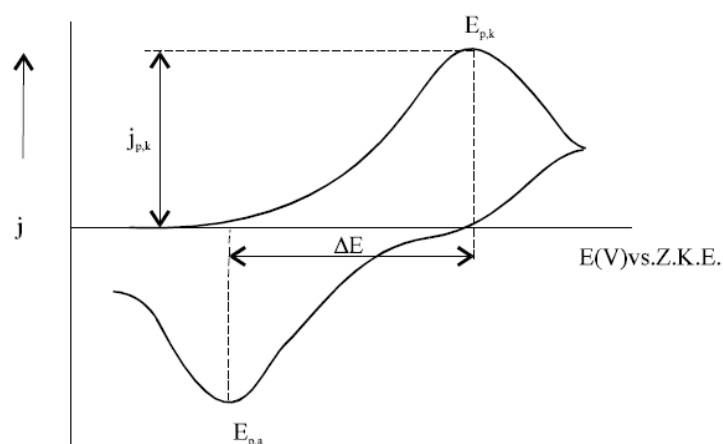
$E_p$ - ovisi o  $v$ . Za proces oksidacije se pomiče za  $(30/\alpha z_a)$  mV prema pozitivnijim vrijednostima kod deseterostrukog povećanja brzine ( $v$ ), a obratno kod redukcije.

- $I_p/v^{1/2}$  – konstantan, ne ovisi o  $v$ .
- Nema struje odziva kod povrata.
- Ciklički voltamogram ima samo val u prolazu.

U kvazi-reverzibilnoj reakciji redukcije (2.15) ,



struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova ovisi o koeficijentu prijelaza ( $\alpha$ ), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije ( $k^o$ ), brzini promjene potencijala ( $v$ ), i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava ( $D_O$ ,  $D_R$ ).



**Slika 13.** Ciklički voltamogram za kvazireverzibilni proces

Struja vrha vala proporcionalna je koncentraciji elektroaktivne vrste, kao i kod reverzibilnog i ireverzibilnog vala. Međutim za razliku od njih, vršna struja kvazireverzibilnog vala nije proporcionalna drugom korijenu iz brzine promjene potencijala pobude. Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa, ima katodni i anodni val, kao što je prikazano slikom 13.

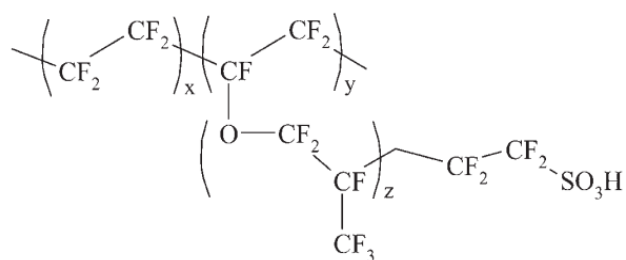
## 2.5. Nafion<sup>®</sup>

U radu su pripravljene i elektrokemijski ispitane elektrode od različitih kompozitnih materijala potencijalno primjenjivanih za izradu elektrokemijskih superkondenzatora. Nafionska<sup>®</sup> membrana je korištena kako bi se postigla nanostrukturirana podloga.

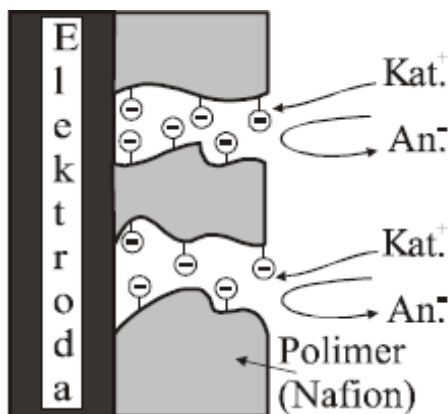
Nafion<sup>®</sup> je prvi sintetski napravljen polimer s ionskim osobinama i na taj je način razvijena nova grupa polimera poznata kao ionomeri. Ionska osobina postignuta je dodavanjem sulfatne kiselinske grupe. Sadrži fluoro-ugljičnu osnovu koja je zaslužna za hidrofobne karakteristike i bočne per-fluoro-eterske bočne grupe zaslužne za hidrofilne karakteristike<sup>[11]</sup>.

Nafion<sup>®</sup> (etansulfonil fluorid, 2-[1-[difluoro-[(trifluoroetenil)oksi]metil]-1,2,2,2-tetrafluoroetoksi]-1,1,2,2-tetrafluoro-tetrafluoroetilen) je ionomer koji ima veliku primjenu kao proton-izmjenjivačka membrana, a ne posjeduje redoksna svojstva.

Postojanost prema oksidaciji i redukciji s jedne strane te dobra ionska vodljivost s druge strane otvaraju velike mogućnosti Nafionu<sup>®</sup> i sličnim materijalima za uporabu kao čvrstih elektrolita u elektrokemijskim izvorima struje. Dobro je vezivo i uz veliku poroznost olakšava pripravu elektrodnih materijala vrlo visoke površine, što povoljno djeluje na gustoću snage i gustoću energije elektrokemijskog uređaja <sup>[12]</sup>.



**Slika 14.** Kemijska struktura Nafiona<sup>®</sup>



**Slika 15.** U polimernoj strukturi matrici Nafiona<sup>®</sup> ionizacijom nastali negativni naboji na sulfonskim skupinama elektrostatski spriječavaju difuziju (prijenos) aniona do površine radne elektrode

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Zadatak

1. Provesti anodnu (potenciostatsku) depoziciju NiOOH na čistoj zlatnoj elektrodi.
2. Metodom cikličke voltametrije ispitati elektrokemijska svojstva tako priređenih slojeva.
3. Provesti anodnu depoziciju NiOOH na Nafionom<sup>®</sup> prekrivenoj zlatnoj elektrodi. Istražiti optimalne uvjete depozicije s obzirom na potencijal depozicije, sastav elektrolita.
4. Metodom cikličke voltametrije ispitati elektrokemijska svojstva tako priređenih slojeva.

#### 3.2. Eksperimentalni postupak

##### 3.2.1. Priprema elektroda

Elektrode od niklovog oksida priređene su elektrokemijskom depozicijom na površini zlata. Anodna depozicija provedena je pri konstantnom potencijalu iz odgovarajuće otopine niklovog sulfata uz predhodno čišćenje zlatne elektrode. Postupak čišćenja elektrode sastoji se od tri koraka:

- Poliranje s glinicom ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Ispiranje s redestiliranom vodom;
- Odmašćivanje u ultrazvučnoj kupelji u etanolu.

Elektrode od niklovih oksida priređene su anodnom elektrodepozicijom na podlozi od zlata iz  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  otopine  $\text{NiSO}_4/\text{NaOH}$ . Mjerenje kapacitivnih svojstava dobivenih elektrodeponiranih slojeva niklova oksida ispitivano je u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  otopini KOH.



Depozicija je provedena potenciostatskom metodomna dva različita potencijala  $E^1 = 1,1\text{V}$  i  $E^2 = 1,2\text{V}$  u različitim vremenskim periodima: 360s i 500s. U tablicama 1. i 2. navedeni su uvjeti depozicije te nazivi elektroda.

**Tablica 1.** Nazivi elektroda za depozicije slojeva od 360 s i 500 s kod potencijala  $E^1 = 1,2\text{ V}$ .

Vrijeme depozicije	360 s	500 s
Vezivo		
Nafion <sup>®</sup>	EN1	EN2
Bez Nafiona	E1	E2

**Tablica 1.** Nazivi elektroda za depozicije slojeva od 360 s i 500 s kod potencijala  $E^2 = 1,2\text{ V}$ .

Vrijeme depozicije	360 s	500 s
Vezivo		
Nafion <sup>®</sup>	EN3	EN4
Bez Nafiona	E3	E4

### 3.2.2. Ispitivanje elektrokemijskih svojstava priređenih elektroda

Ispitivanje je provedeno cikličkom voltametrijom u osnovnom elektrolitu  $0,1\text{ mol/dm}^3$  otopini KOH pri sljedećim uvjetima:.

Početni potencijal:	$E_p = 0,2\text{ V}$
Konačni potencija:	$E_k = 0,6\text{ V}$
Brzina promjene potencijala:	$v = 5\text{ mV/s}$
Broj ciklusa:	$n = 3$

Mjerenja cikličkom voltametrijom provedena su uz uvjete,  $E_p = 200\text{ mV}$ ,  $E_k = 600\text{ mV}$  i  $v = 5\text{ mV/s}$ . Set mjerenja uključuje deponiranje sloja kronoamperometrijom i ispirivanjem

cikličkom voltametrijom uz broj od 3 ciklusa. Dakle, anodno taloženje  $\text{Ni(OH)}_2$  sloja provedeno je kod konstantnog potencijala iz 0,2 M otopine niklovog sulfata i natrijevog hidroksida.

### 3.3. Kemikalije

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

Upotrebljene su sljedeće kemikalije:

**Tablica 2.** Popis kemikalija i proizvođača

Kemikalija	Proizvođač	Mjesto proizvodnje
$\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.	Kemika	Zagreb
Nafion <sup>®</sup> – 117 Solution	Fluka	Njemačka
NaOH	Kemika	Zagreb
KOH p.a.	Destilacija Teslić	Tuzla
Izopropil alkohol (2-propanol)	T.O.O. doo	Sveta Nedelja

Iz redestilirane vode i navedenih kemikalija pripremljene su sljedeće otopine:

- 0,2 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NiSO}_4$  pri čemu je pH otopine podešen na pH=7
- 1% otopina Nafiona pripravljena je razrjeđivanjem iz 5% otopine Nafiona otapanjem 200  $\mu\text{l}$  Nafiona u 800 $\mu\text{l}$  redestilirane vode
- 0,1 mol/dm<sup>3</sup> KOH

### 3.4. Aparatura

Instrumentni koji su korišteni tijekom depozicije slojeva i ispitivanja elektrokemijskih svojstava:

- potencijostat,
- osobno računalo,
- program za cikličku voltametriju,
- elektrokemijska ćelija.

Sva mjerenja provedena su u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav (slika 15.) koji se sastoji od:

- radne elektrode: zlatna elektroda (površina,  $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ),
- protuelektrode: Pt-lim (površine,  $A = 1 \text{ cm}^2$ ),
- referentna elektroda: Ag/AgCl/KCl,  $3 \text{ mol/dm}^3$ .



a)

b)

**Slika 16.** Aparatura korištena tijekom rada: a) potencijostat( EG&G Princeton Applied Research, model 263A), osobno računalo, b) elektrokemijska ćelija (radna zlatna elektroda, Pt-lim protuelektroda, Ag/AgCl protuelektroda)

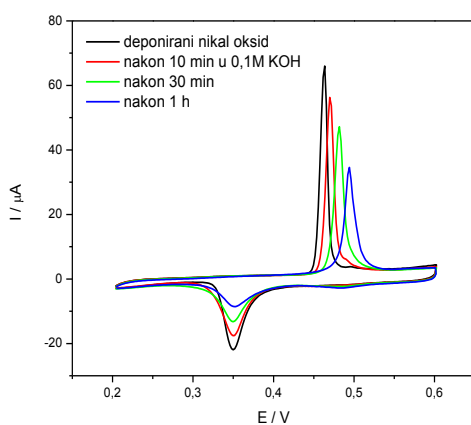
## 4. REZULTATI

U radu su ispitivana elektrokemijska svojstva anodno deponiranih NiOOH na čistoj i Nafionom prekrivenoj zlatnoj elektrodi. U tu su svrhu pripremljeni slojevi različitih debljina elektrodepozicijom u različitom vremenu. Slojevi su ispitivani cikličkom voltametrijom. Rezultati su razvrstani prema potenciostatskoj metodi na: depoziciju NiOOH na površinu zlatne elektrode i depoziciju NiOOH na Nafionom prevučenu zlatnu elektrodu.

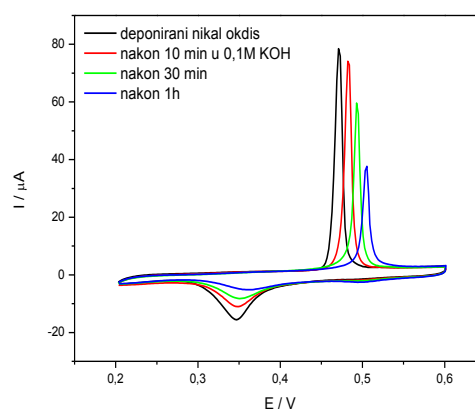
### 4.1. Depozicija NiOOH na zlatnu elektrodu

Snimljeni ciklički voltamogrami prikazuju elektrokemijsko ponašanje slojeva dobivenih anodnom depozicijom NiOOH na čistoj zlatnoj elektrodi kod potencijala  $E^l = 1,1$  V (slika 17. a), b)) i  $E^2 = 1,2$  V (slika 18. a), b)).

Sloj niklovog oksida dobiven anodnim postupkom depozicije držan je u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  otopini KOH u periodu jednog sata. Ispitivane su promjene svojstava sloja za vrijeme izlaganja mediju. U tu svrhu snimani su ciklički voltamogrami pri brzini promjene potencijala od  $5 \text{ mV/s}$ . Set mjerenja je proveden u vremenskim intervalima od 10, 30 i 60 min. Nakon stajanja elektrode u lužini, na cikličkim voltamogramima uočava se pomak anodnog strujnog pika prema područjima viših potencijala.



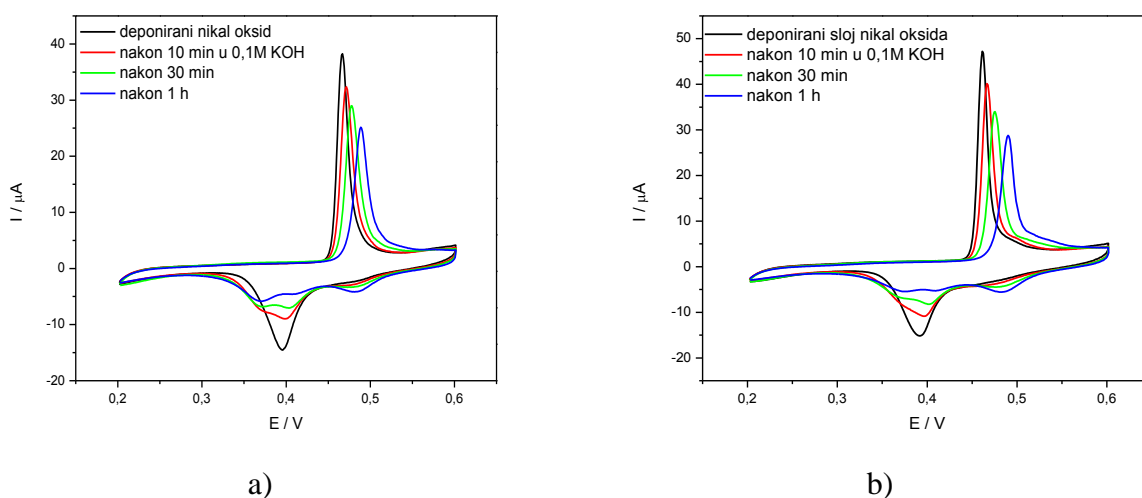
a)



b)

**Slika 17.** Ciklički voltamogrami za elektrode E1 i E2 snimljeni u 0.1 M otopini KOH pri brzini promjene potencijala od 5 mV/s. Crna krivlja prikazuje svježe priređeni nikal oksidni sloj dok crvena, zelena i plava krivlja prikazuju ponašanje sloja nakon određenog vremena stajanja u KOH.

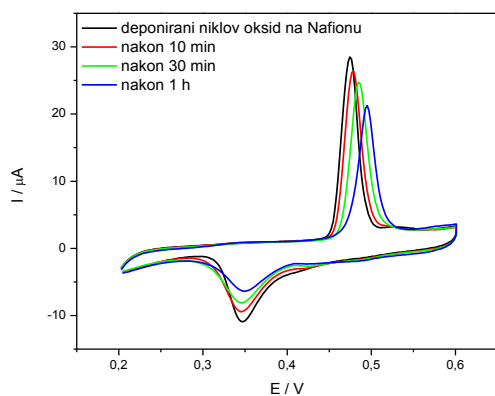
Tipični ciklički voltamogrami snimani u vremenu od 360 s i 500 s za deponirani sloj na zlatnoj elektodi iz 0,5 M otopine  $\text{NiSO}_4/\text{NaOH}$ .



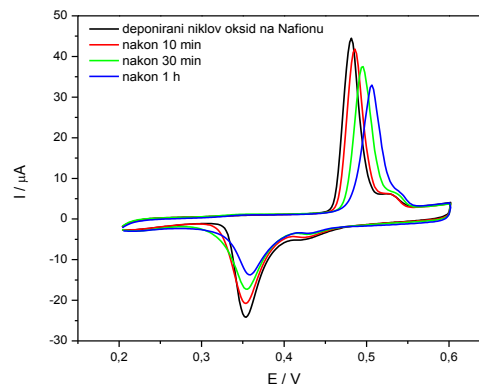
**Slika 18.** Ciklički voltamogrami za elektrode E3 i E4 snimljeni u 0.1 M otopini KOH uz promjenu brzine potencijala od 5 mV/s. Crna krivlja prikazuje svježe priređeni nikaloksidni sloj dok crvena, zelena i plava krivlja prikazuju ponašanje sloja nakon određenog vremena stajanja u KOH.

## 4.2. Depozicija NiOOH na Nafionom prevučenu zlatnu elektrodu

Snimljeni ciklički voltamogrami prikazuju svojstva anodno deponiranih slojeva NiOOH na čistoj zlatnoj elektrodi kod potencijala prekrivenoj zlatnoj elektrodi kod potencijala  $E^I = 1,1 \text{ V}$  (slika 19. a), b)) i  $E^2 = 1,2 \text{ V}$  (slika 20. a), b)). Kao i predhodni slojevi, ovaj sloj NiOOH deponiran je potenciostatski uz vrijeme od 360 s i 500 s. Odzivi prate sličan trend kao u slučaju kada je NiOOH deponiran na čistu zlatnu elektrodu.

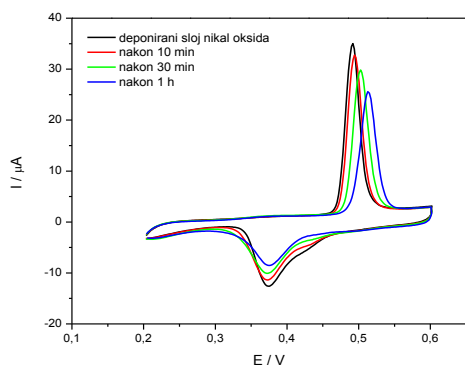


a)

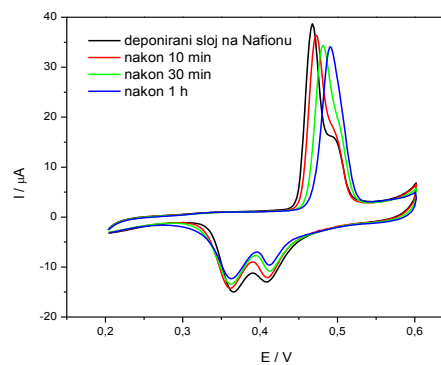


b)

**Slika 19.** Ciklički voltamogramiza elektrode EN1 i EN2 snimljeni u  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH}$  pri brzini promjene potencijala od  $5 \text{ mV/s}$ .



a)



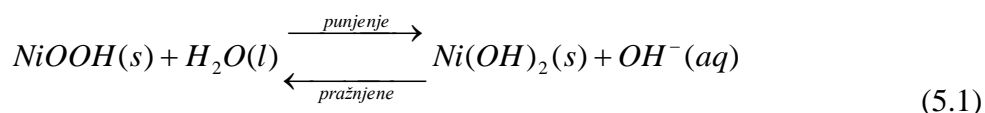
b)

**Slika 20.** Ciklički voltamogrami deponiranog sloja niklovih oksida za elektrode EN3 i EN4 tretirane u  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH}$  pri brzini promjene potencijala od  $5 \text{ mV/s}$ .

## 5. RASPRAVA

Učinkovite elektrode koje se primjenjuju u elektrokemijskim kondenzatorima moraju imati vrlo mali unutarnji otpor da bi mogle osigurati visoku snagu pražnjenja prilikom svoga rada. Stoga se pri izradi takvih elektroda mora postići vrlo mali omski otpor u mili-omskom području ali i vrlo brza kinetika izmjene naboja te neznatne promjene u elektrodnoj strukturi tijekom sukcesivnog punjenja i pražnjenja.

Cilj ovog rada bila je priprava nano-strukturinog sloja NiOOH na zlatnoj elektrodi i testiranje njegovih svojstava za primjenu kao aktivne elektrode u elektrokemijskim kondenzatorima. NiOOH već ima široku primjenu kao katodni materijal u Ni-Cd i NiMH galvanskim člancima gdje pokazuje izvrsna svojstva kao rezultat relativno jednostavne i brze elektrokemijske reakcije prikazane sljedećom jednačinom:



Međutim, kako u toj reakciji sudjeluju kationi (protoni), za primjenu NiOOH elektroda u superkondenzatorima neophodno je omogućiti uz brz prijelaz elektrona i brzi transport iona u dubinu samog sloja. U tom cilju potrebno je prirediti visoko-poroznu površinu i osigurati veliku količinu razgranatih kanala za neometan transport iona.

U ovom radu sloj NiOOH pripremljen je anodnom depozicijom na Nafionom preveučenoj zlatnoj elektrodi pri čemu je Nafion služio kao „template“ koji omogućava transport kationa, u ovom slučaju niklovih iona, kroz svoje nano- i mikrokanale prema površini zlatne elektrode. Ideja je bila da se naknadnim otapanjem Nafion membrane ostane sloj boljih svojstava od onog koji je deponiran direktno na zlatnoj elektrodi.

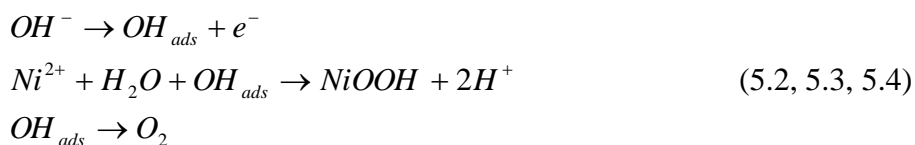
Depozicija NiOOH je provedena potencijostatski na dva različita potencijala (1,1 V i 1,2 V), a uspoređeni su slojevi dobiveni na zlatnoj elektrodi s onima dobivenim na Nafionom preveučenoj zlatnoj elektrodi. Svojstva slojeva su ispitivana metodom cikličke voltametrije u KOH mediju koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, a rezultati su dani na slikama 17.-20. u poglavlju Rezultati.

Svi ciklički voltamogrami pokazuju tipične elektrokemijske karakteristike NiOOH. I u anodnom i u katodnom smjeru javlja se po jedan strujni vrh koji odgovaraju reakciji prijelaza Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH. Kao što je i očekivano strujni vrhovi pokazuju tipičan izgled strujnih vrhova koji su posljedica oksidacije ili redukcije istaložene ili adsorbirane reaktivne vrste na elektrodi. Razmak između potencijala strujnih vrhova iznosi između 150-250 mV što ukazuje da mehanizam elektrokemijske reakcije nije potpuno jednostavan kao što bi se moglo zaključiti iz jednadžbe (5.2):

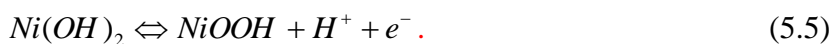


, već da se sastoji od više elementarnih stupnjeva.

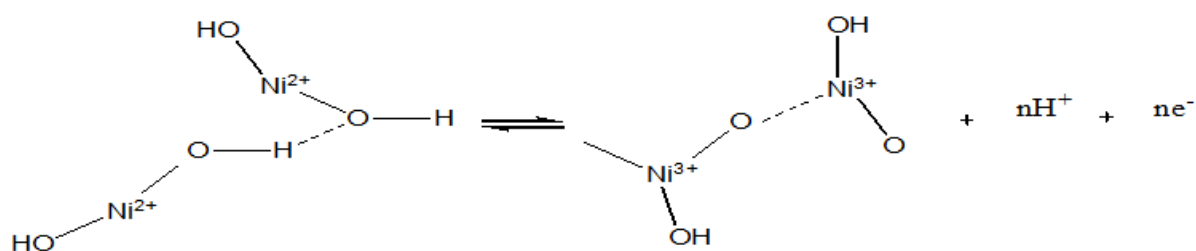
Anodna depozicija slijedi mehanizam stvaranja nukleusa te 3D raste nastlog sloja, a u sebi uključuje i adsorbirane hidroksi radikale prema mehanizmu (5.2, 5.3, 5.4):



Karakteristično svojstvo svih priređenih slojeva je da stajanjem u 0,1 M KOH dolazi do promjene u njihovoj strukturi što se ogleda pomakom anodnog strujnog vrha prema pozitivnijim potencijalima te smanjenjem njegove visine. Ova promjena se pripisuje prijelazu oksidiranih  $\beta$ -NiOOH u  $\gamma$ -NiOOH oblik što je potvrđeno da se dešava kao posljedica ugotrajnog rada kao i stajanja elektroda u alkalnoj otopini elektrolita. Ovaj strukturni prijelaz između slojevitih faza NiOOH prikazane na slici 5., dobiven je elektrokemijskom oksidacijom.  $\beta$ -NiOOH se smatra dobro definiranim materijalom u odnosu na  $\gamma$ -NiOOH. Prijelazi u strukturnim fazama uzrokuju ireverzibilne promjene. Ta redoks reakcija anodno deponiranog  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> može se prikazati jednadžbom (5.5):







Tokom oksidacije dolazi do otpuštanja iona koji difundira iz sloja nikolovog oksida u otopinu.

Blage fazne promjene od  $\text{Ni(OH)}_2$  do  $\text{NiO}$  preko prijelaznog stupnja  $\text{NiOOH}$  uzrokuju postupno smanjenje redoks vrha i promjenu čvstofazne prikazano pomoću jednadžbe (5.6):

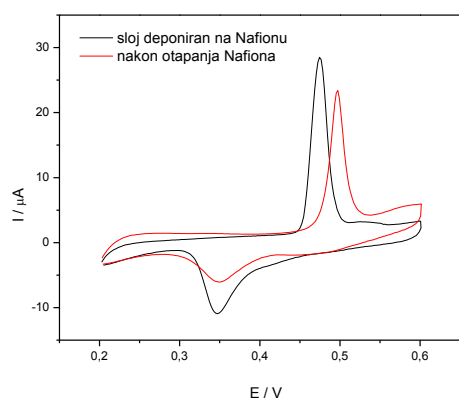


Najstabiliniji oksid je priređen anodnom depozicijom provedenom kod potencijala od 1,2 V i to za vrijeme od 500 s jer je pomak potencijala i smanjenje visine anodnog strujnog vrha najmanje.

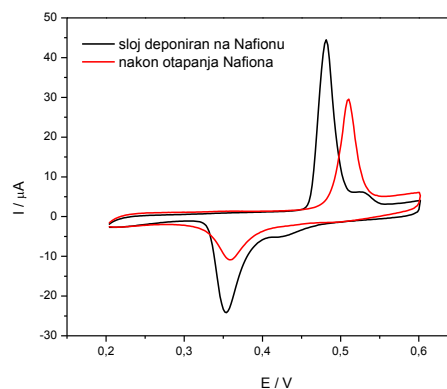
Usporedbom cikličkih voltamograma snimljenih za slojeve deponirane na nepokrivenoj i Nafionom pokrivenoj zlatnoj elektrodi primjećuje se da Nafion<sup>®</sup> membrana ima značajan utjecaj na svojstva deponiranih  $\text{NiOOH}$  slojeva. Na slici 21. dana je usporedba cikličkih voltamograma za  $\text{NiOOH}$  sintetiziran kod potencijala  $E^l = 1,1 \text{ V}$  za vrijeme depozicije 360 s (slika 21.a)) i za vrijeme depozicije 500 s (slika 21.b)). Primjećuje se značajna razlika u registriranim cikličkim voltamogramima. Anodni strujni vrh deponiran u prisustvu Nafiona je niži od odgovarajućeg strujnog vrha za sloj deponiran na zlatu, a potencijal strujnog vrha je pomaknut prema pozitivnijim potencijalima. Budući da je količina sintetiziranog oksida samo neznatno manja u prisustvu Nafiona što se vidi iz približno jednakih naboja određenih integracijom krivulje ispod strujnog vrha (vidi tablicu 4.), može se zaključiti da se karakteristike nastalog sloja deponiranog u Nafionu razlikuju od onog deponiranog na čistoj zlatnoj elektrodi. Viši anodni potencijal može ukazivati na veći udio  $\gamma$ - $\text{NiOOH}$  oblika u ukupnoj količini oksida sintetiziranog u prisustvu Nafiona. Ovo bi moglo povoljno utjecati na primjenu ovog materijala u superkondenzatorima jer promjene u strukturi za vrijeme punjenja i pražnjenja superkondenzatora nisu poželjne.

S druge strane, strujni vrh registriran za oksidni sloj na čistoj zlatnoj elektrodi je oštiji što ukazuje na vrlo brzu reakciju prijelaza naboja što u potencijalnoj primjeni smanjuje aktivacijsku polarizaciju, a samim tim i gubitke prilikom rada. Sporija kinetika izmjene naboja u slučaju NiOOH deponiranog unutar Nafiona može biti posljedica otežanog transporta iona kroz polimernu strukturu. Stoga je bilo neophodno za dobru usporedbu elektrokemijskog ponašanja ova dva sloja snimiti cikličke voltamograme NiOOH elektroda nakon otapanja Nafiona u izopropil alkoholu.

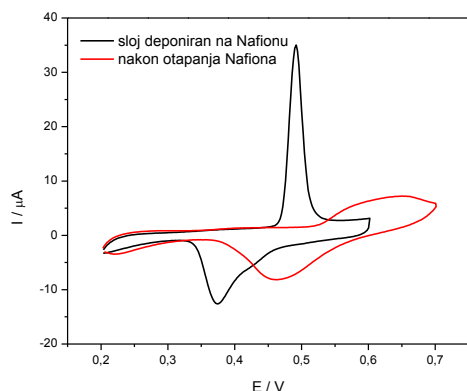
Na sljedećim je slikama dana usporedba cikličkih voltamograma za slojeve deponirane na Nafionom prekrivenoj zlatnoj elektrodi prije i nakon otapanja Nafiona u izopropil alkoholu. Primjećuje se da je oksidacijski strujni vrh niži te mu je potencijal pomaknut prema višim anodnim potencijalima. To ukazuje na djelomično uklanjanje sloja NiOOH s elektrode skupa s Nafion membranom za vrijeme otapanja u izopropil alkoholu. Da bi se rasvijetlilo zašto dolazi do pomaka potencijala oksidacije potrebno je provesti daljnja ispitivanja.



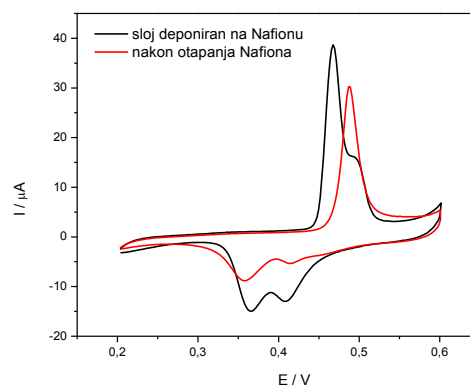
a)



b)



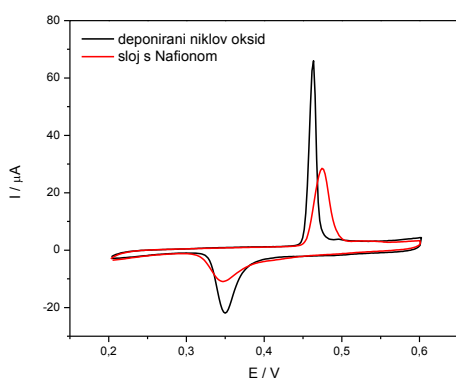
c)



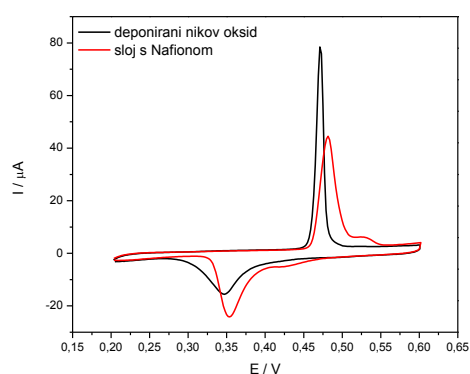
d)

**Slika 21.** Prikaz strujnih odziva deponiranih slojeva nikal oksida na Nafionu za  $E^1 = 1,1$  V za debljinu sloja: a) 360 s, b) 500 s. Kod potencijala  $E^2 = 1,2$  V za debljine slojeva: c) 360 s, d) 500 s.

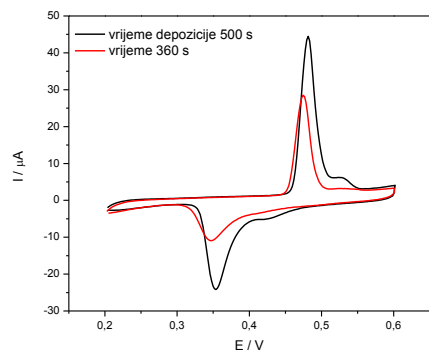
Utjecaj potencijala depozicije na svojstva rezultirajućih slojeva dana je na slikama 24. i 25. Primjećuje se da je razmak između potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha manji kad se sloj deponira kod višeg potencijala što ukazuje na povećanu reverzibilnost reakcije, tj. na povećanu brzinu prijelaza elektrona. To može biti posljedica ili drugačijeg kristalnog oblika NiOOH koji nastaje na ova dva potencijala ili povećanom poroznošću sloja što omogućava lakši transport iona unutar i van sloja.



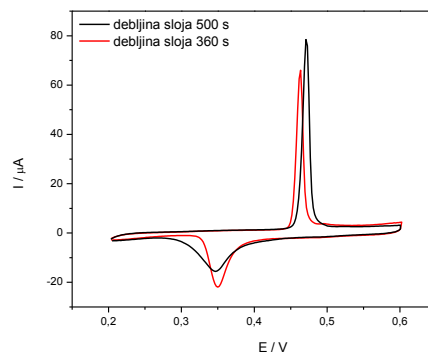
a)



b)

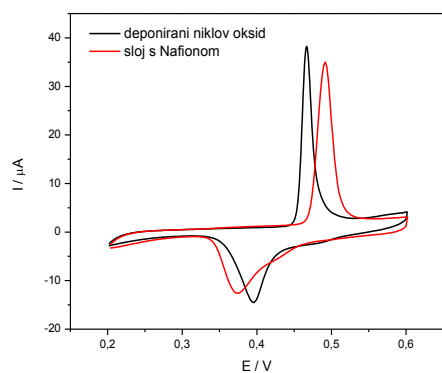


c)

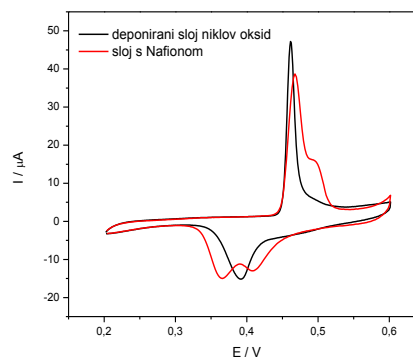


d)

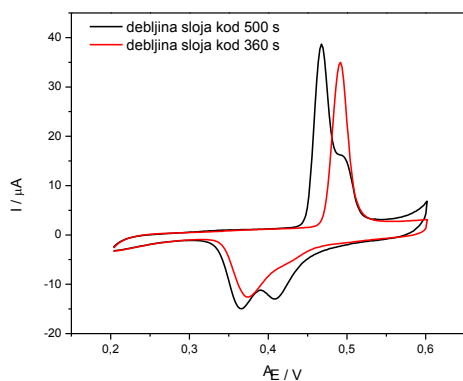
**Slika 22.** Ciklički voltamogrami kod potencijala  $E^1=1,1$  V za sloj depozicije od: a)  $t=360$  s, b)  $t=500$  s, c) usporedba kod različitih debljina s Nafionom (crna krivulja prikazuje sloj za 500 s, a crvena za sloj od 360 s), d) usporedba kod različitih debljina bez Nafiona (crna krivulja za sloj od 500 s i crvena za sloj od 360 s).



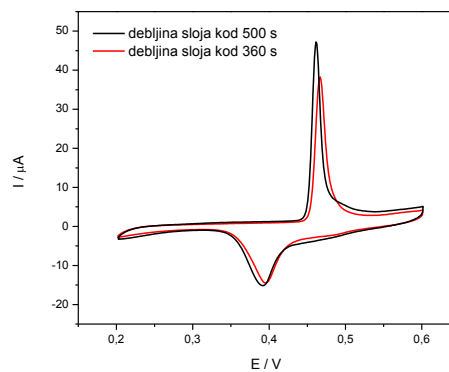
a)



b)

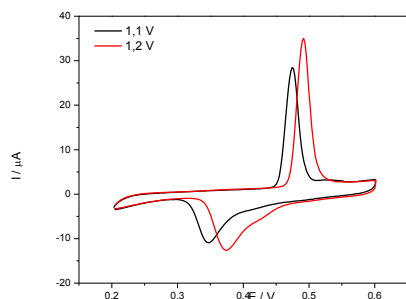


c)

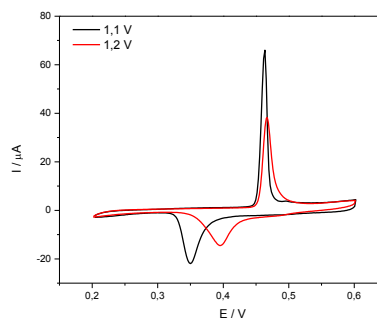


d)

**Slika 23.** Ciklički voltamogrami kod potencijala od  $E^2=1,2$  V pri vremenu depozicije od: a) 360 s, b) 500 s, c) usporedba kod različitih debljina s Nafionom (crna krivulja za sloj od 500 s i crvena za sloj od 360 s), d) usporedba kod različitih debljina bez Nafiona (crna krivulja za sloj od 500 s i crvena za sloj od 360 s).

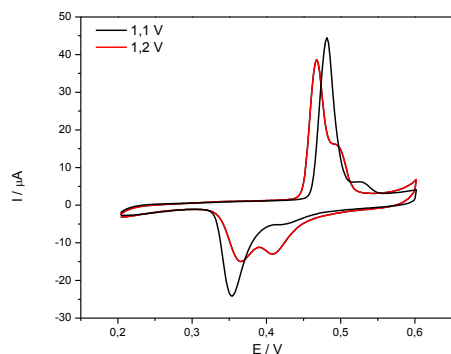


a)

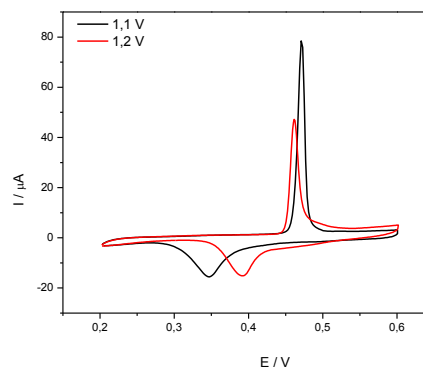


b)

**Slika 24.** Ciklički voltamogrami: a) s Nafinom, b) bez Nafiona, kod različitih potencijala za debljinu sloja kod 360 s.



a)



b)

**Slika 25.** Ciklički voltamogrami: a) s Nafinom, b) bez Nafiona, kod različitih potencijala za debljinu sloja kod 500 s.

Integracijom površine ispod krivulje strujnog tranzijenta moguće je odrediti količinu naboja izmjenjenu u reakciji, koja predstavlja umnožak sruje i potencijala. Iznos specifičnog naboja predstavlja količinu elektroaktivnih centara. Homogena raspodjela elektroaktivnih tvari povećava poroznost sloja.

Dobiveni rezultati dani su u tablicama od 4. do 8. :

Uporedba slojeva različite debljine s i bez Nafiona pri potencijalu  $E^l = 1,1$  V.

**Tablica 3.** Naboji ispod cikličkih voltamograma kod vremena depozicije od 360 s.

Vezivo	Q anodni/ mA	Q katodni / mA
bez Nafiona	0,276	0,254
s Nafionom	0,233	0,214

**Tablica 4.** Naboji ispod cikličkih voltamograma kod vremena depozicije od 500 s.

Vezivo	Q anodni/ mA	Q katodni/ mA
bez Nafiona	0,300	0,282
s Nafionom	0,344	0,316

Usporedba slojeva različite debljine s i bez Nafiona pri potencijalu  $E^2=1,2$  V.

**Tablica 5.** Dobiveni naboji ispod cikličkih voltamograma kod vremena depozicije od 360 s.

Vezivo	Q anodni/ mA	Q katodni/ mA
<b>bez Nafiona</b>	0,235	0,215
<b>s Nafionom</b>	0,266	0,248

**Tablica 6.** Dobiveni naboji ispod cikličkih voltamograma kod vremena depozicije od 500 s.

Vezivo	Q anodni / mA	Q katodni/ mA
<b>bez Nafiona</b>	0,376	0,342
<b>s Nafionom</b>	0,356	0,334

Ovi rezultati cikličke voltametrije pokazuju da je korištenjem Ni(III) modificiranog nanostrukturiranim materijalom, u ovom slučaju Nafionom, moguće prirediti aktivni materijal optimiranjem uvjeta kako bi se oblikovala dobra svojstva za primjenu u elektrokemijskim pretvornicima i spremnicima energije.

## 6. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da depozicija NiOOH na Nafionom prevučenoj zlatnoj elektrodi daje slojeve različitih svojstava od onih dobivenih bez prisustva Nafiona. Razlike se javljaju u elektrokemijskom ponašanju što se očituje u potencijalima i visinama registriranih strunih vrhova oksidacije i redukcije. Razlike u potencijalima strujnih vrhova ukazuju na različite udjele  $\beta$ - i  $\gamma$ - oblika NiOOH pripravljenih pod različitim uvjetima. Razlike u visini i širini strujnih vrhova govore o kinetici prijelaza elektrona te o pratećoj brzini transporta iona u/van sloja za vrijeme elektrokemijskih reakcija. Da bi se odredili optimalni uvjeti depozicije NiOOH sloja na zlatnu elektrodu za primjenu u elektrokemijskim kondenzatorima potrebno je provesti daljnja istraživanja te odrediti svojstva NiOOH nakon otapanja Nafionske membrane.



## 7. LITERATURA

1. Ivica Aviani, *Energija, nove mogućnosti*, Institut za fiziku
2. <https://prezi.com/5eqwl7kfh97p/superkondenzatori/>
3. <https://www.fer.hr/download/forum/Superkondenzatori.pdf>
4. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. Dio Kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
5. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4b/Hydroxid\\_nikelnat%C3%BD.PNG](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4b/Hydroxid_nikelnat%C3%BD.PNG)
6. M.E G Lyons, Richard L. Doyle, Ian Godwin, Anja C., P. O'Brien, M. O'Brien, L.Russell, *'Rusty' metal electrodes : redox chemistry and electrochemical water splitting catalysis*, Ireland, 2012.
7. [http://scholar.najah.edu/sites/default/files/all-thesis/atheer\\_yousef\\_saleh\\_abu-yaqoub.pdf](http://scholar.najah.edu/sites/default/files/all-thesis/atheer_yousef_saleh_abu-yaqoub.pdf)
8. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/15671739/15/supp/S1>
9. Cynthia G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, Oxford, 2007
10. Z.Golubović, *Istraživanje interakcije deopnizirane vodes hidrofilnim i fidrofobnim materijalima, biomolekulama i hidrogeniziranim ugljičnim nanomaterijalima*, Beograd, 2012.
11. S.Sopčić, M.K. Roković, Z. Mandić, V.H. Radošević, K. Kvastek, *Uporaba polimera i njihovih kompozita s rutenijevim oksidom kao aktivnih elektrodnih materijala u elektrokemijskim superkondenzatorima*, Zagreb, 2010.
12. Ivan Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, 2010.

## 8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam u 12.12.1992. u Splitu. Osnovnu školu Petra Krešimira IV. pohađala sam u Šibeniku nakon koje sam upisala srednju školu Medicinska-kemijska školu, farmaceutski tehničar. Prilikom školovanja imala sam priliku raditi u ljekarni Baldekin. Upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije 2011.godine , smjer primjenjena kemija. Stručnu praksu sam odradila 2015.godineu Odjelu za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe Nastavnog zavoda za javno zdravstvo "Dr. Andrija Štampar". Tema završnog preddiplomskog rada je 'Elektrokemijska depozicija NiOOH/Nafion kompozitnih elektroda'. Radi se o eksperimentalnom završnom radu kojeg sam provodila na Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom dr. sc. Zorana Mandića, izv. prof. te asistentice dr.sc. Suzane Sopčić.